



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 41 715 A 1**

⑤① Int. Cl.⁸:
C 01 B 33/155
F 16 L 59/00

⑳ Aktenzeichen: 195 41 715.1
㉔ Anmeldetag: 9. 11. 95
㉚ Offenlegungstag: 15. 5. 97

DE 195 41 715 A 1

㉑ Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

㉒ Erfinder:
Schwertfeger, Fritz, Dr., 60529 Frankfurt, DE

㉓ Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen, bei dem die gebildeten Salze ausgefällt werden

㉔ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen, bei dem man
a) aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe mindestens einer organischen oder anorganischen Säure ein Kieselsäuresol herstellt, das einen pH-Wert $\leq 4,0$ hat,
b) das dabei entstandene Kieselsäuresol durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polykondensiert,
c) das in Schritt b) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.-% ist,
d) das in Schritt c) erhaltene Gel oberflächensilyliert, und
e) das in Schritt d) erhaltene oberflächensilylierte Gel trocknet, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Säure mit den Kationen des Wasserglases im Kieselsäuresol schwerlösliche Salze bildet, und man vor Schritt b) die gebildeten schwerlöslichen Salze weitestgehend ausfällt und vom Kieselsäuresol abtrennt.

DE 195 41 715 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 03. 97 702 020/226

7/23

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten SiO_2 -Aerogelen, bei dem die gebildeten Salze ausgefällt werden.

Aerogele, insbesondere solche mit Porositäten über 60% und Dichten unter $0,6 \text{ g/cm}^3$, weisen eine äußerst geringe thermische Leitfähigkeit auf und finden deshalb Anwendung als Wärmeisolationmaterial, wie z. B. in der EP-A-0 171 722 beschrieben.

Aerogele im weiteren Sinn, d. h. im Sinne von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel", werden durch Trocknung eines geeigneten Gels hergestellt. Unter den Begriff "Aerogel" in diesem Sinne, fallen Aerogele im engeren Sinne, Xerogele und Kryogele. Dabei wird ein getrocknetes Gel als Aerogel im engeren Sinn bezeichnet, wenn die Flüssigkeit des Gels bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur und ausgehend von Drücken oberhalb des kritischen Druckes entfernt wird. Wird die Flüssigkeit des Gels dagegen unterkritisch, beispielsweise unter Bildung einer Flüssig-Dampf-Grenzphase entfernt, dann bezeichnet man das entstandene Gel als Xerogel. Es ist anzumerken, daß es sich bei den erfindungsgemäßen Gelen um Aerogele, im Sinne von Gel mit Luft als Dispersionsmittel handelt.

SiO_2 -Aerogele können beispielsweise durch saure Hydrolyse von Tetraethylorthosilikat in Ethanol hergestellt werden. Bei der Hydrolyse entsteht ein Gel, dessen Struktur unter anderem durch die Temperatur, den pH-Wert und die Dauer des Gelierprozesses bestimmt ist. Jedoch kollabiert die Gelstruktur im allgemeinen bei der Trocknung der nassen Gele, da die bei der Trocknung auftretenden Kapillarkräfte extrem groß sind. Der Gelkollaps kann dadurch verhindert werden, daß die Trocknung oberhalb der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes des Lösungsmittels durchgeführt wird. Da in diesem Bereich die Phasengrenze flüssig/gasförmig verschwindet, entfallen auch die Kapillarkräfte und das Gel verändert sich während der Trocknung nicht, d. h. es tritt auch kein Schrumpfen des Gels während der Trocknung auf. Auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren sind z. B. aus der EP-A-0 396 076 und der WO 92/03378 bekannt. Diese Technik erfordert aber, beispielsweise bei der Verwendung von Ethanol, eine Temperatur von etwa 240°C und Drücke von über 60 bar. Der Austausch von Ethanol gegen CO_2 vor der Trocknung erniedrigt zwar die Trocknungstemperatur auf ca. 30°C , der benötigte Druck liegt dann aber bei über 70 bar.

Eine Alternative zu obiger Trocknung bietet ein Verfahren zur unterkritischen Trocknung von SiO_2 -Gelen, wenn diese vor der Trocknung mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt werden. Das SiO_2 -Gel kann dabei beispielsweise durch saure Hydrolyse von Tetraalkoxysilanen, bevorzugt Tetraethoxysilan (TEOS), in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, bevorzugt Ethanol, mittels Wasser erhalten werden. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei aufgrund ihrer Reaktivität bevorzugt Methylchlorosilane ($\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$ mit $n = 1$ bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO_2 -Gel kann anschließend aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Damit können Aerogele mit Dichten unter $0,4 \text{ g/cm}^3$ und Porositäten über 60% erreicht

werden.

Das auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren ist ausführlich in der WO 94/25149 beschrieben.

Die oben beschriebenen Gele können darüber hinaus vor der Trocknung in der alkohol-wäßrigen Lösung mit Tetraalkoxysilanen versetzt und gealtert werden, um die Gelnetzwerkstärke zu erhöhen, wie z. B. in der WO 92/20623 offenbart.

Die bei den oben beschriebenen Verfahren als Ausgangsmaterialien verwendeten Tetraalkoxysilane stellen jedoch einen außerordentlich hohen Kostenfaktor dar.

Eine erste nicht unerhebliche Kostensenkung kann durch die Verwendung von Wasserglas als Ausgangsmaterial für die Herstellung der SiO_2 -Gele erreicht werden. Dazu kann beispielsweise aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe eines Ionenaustauscherharzes eine Kieselsäure bereitgestellt werden, die durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polykondensiert. Nach Austausch des wäßrigen Mediums gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird dann in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei aufgrund ihrer Reaktivität ebenfalls bevorzugt Methylchlorosilane ($\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$ mit $n = 1$ bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO_2 -Gel kann anschließend ebenfalls aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Das auf dieser Technik basierende Herstellungsverfahren ist aus der DE-A-43 42 548 bekannt.

Ein ungelöstes Problem stellen die bei der Herstellung von Aerogelen aus Wasserglas anfallenden wäßrigen Salzlösungen dar. Um eine Wasserglaslösung in ein zur Kondensation befähigtes Kieselsäuresol zu überführen, müssen die Kationen (meist Natrium- und/oder Kaliumionen) in der Wasserglaslösung gegen Protonen ausgetauscht werden. Dazu können organische oder anorganische Säuren verwendet werden. Die dabei zwangsläufig ebenfalls in gelöster Form entstehenden Salze der oben genannten Kationen (z. B. NaCl oder Na_2SO_4) müssen vor, während oder nach der Gelalterung aus dem Gel gewaschen werden. Diese stark verdünnten, wäßrigen Salzlösungen stellen beutzutage ein großes Entsorgungsproblem dar, da sie in größeren Mengen nicht mehr ohne weiteres in Flüsse und Seen eingeleitet werden dürfen. Eine den gängigen Vorschriften entsprechende Endlagerung dieser Lösungen stellt einen extrem hohen Kostenfaktor dar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten SiO_2 -Aerogelen bereitzustellen, bei dem keine verdünnten wäßrigen Salzlösungen anfallen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen, bei dem man

- a) aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe mindestens einer organischen oder anorganischen Säure ein Kieselsäuresol herstellt, das einen pH-Wert $\leq 4,0$ hat,
- b) das dabei entstandene Kieselsäuresol durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polykondensiert,
- c) das in Schritt b) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels $\leq 5 \text{ Gew.-%}$ ist,

d) das in Schritt c) erhaltene Gel oberflächensilyliert, und

e) das in Schritt d) erhaltene oberflächensilylierte Gel trocknet, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Säure mit den Kationen des Wasserglases im Kieselsäuresol schwerlösliche Salze bildet, und man vor Schritt b) die gebildeten, schwerlöslichen Salze weitestgehend ausfällt und vom Kieselsäuresol abtrennt.

Als Wasserglaslösung wird in Schritt a) im allgemeinen eine 6- bis 25gew.-%ige (bezogen auf den SiO_2 -Gehalt) Natrium- und/oder Kaliumwasserglaslösung verwendet. Bevorzugt ist eine 17- bis 20gew.-%ige Wasserglaslösung. Ferner kann die Wasserglaslösung auch bezogen auf SiO_2 bis 90 Gew.-% zur Kondensation befähigte Zirkonium-, Aluminium- und/oder Titan-Verbindungen enthalten.

Als Säuren werden allgemein 15- bis 50gew.-%ige Säuren verwendet, die mit Natrium- und/oder Kaliumionen schwerlösliche Salze bilden. Es können auch Mischungen entsprechender Säuren eingesetzt werden.

Bevorzugt sind Schwefel-, Phosphor-, Fluß- und Oxalsäure. Besonders bevorzugt ist Schwefelsäure.

Um eine möglichst vollständige Ausfällung und eine gute Abtrennung der im Schritt a) gebildeten schwerlöslichen Salze zu erreichen, sollte das Kieselsäuresol eine Temperatur zwischen 0 und 30°C, vorzugsweise zwischen 0 und 15°C und besonders bevorzugt zwischen 0 und 5°C aufweisen. Dies kann dadurch erreicht werden, daß man die Wasserglaslösung, die Säure und/oder das Kieselsäuresol auf eine Temperatur zwischen 0 und 30°C, vorzugsweise zwischen 0 und 15°C und besonders bevorzugt zwischen 0 und 5°C bringt. Sollte sich dabei eine übersättigte Salzlösung bilden, so kann durch ein geeignetes Animpfen mit entsprechenden Impfkristallen das Salz zur Ausfällung gebracht werden.

Die Abtrennung der gefällten Salze erfolgt mit dem Fachmann bekannten Vorrichtungen, wie z. B. Filter, Fritten, Nutschen, Membranen oder Kristallisationsgefäßen. Bevorzugt sind halbkontinuierliche oder kontinuierliche Verfahren.

Nach der Abtrennung der Salze kann das Kieselsäuresol mit Wasser auf eine Konzentration zwischen 5 und 12 Gew.-% (bezogen auf den SiO_2 -Gehalt) eingestellt werden. Bevorzugt ist eine 6- bis 9gew.-%ige Kieselsäurelösung.

Die Polykondensation des nach Schritt a) erhaltenen, im wesentlichen salzfreien Kieselsäuresols zu einem SiO_2 -Gel erfolgt in Schritt b) durch Zugabe einer Base in einem pH-Wert-Bereich zwischen 3,0 und 7,0, vorzugsweise 4,0 und 6,0. Als Base wird im allgemeinen NH_4OH , NaOH , KOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$, kolloidale Kieselsäure und/oder eine alkalische Wasserglaslösung eingesetzt. Bevorzugt sind NH_4OH , NaOH und KOH , besonders bevorzugt ist NaOH . Es können aber auch Mischungen der selben verwendet werden.

Der Schritt b) wird im allgemeinen bei einer Temperatur zwischen dem Gefrierpunkt der Lösung und 100°C durchgeführt. Dabei kann gegebenenfalls gleichzeitig ein Formgebungsschritt, wie z. B. Spray-forming, Extrusion oder Tropfenbildung durchgeführt werden.

Vor Schritt c) läßt man das Gel vorzugsweise altern, und zwar im allgemeinen bei 40 bis 100°C, vorzugsweise bei 80 bis 100°C, und einem pH-Wert von 4 bis 11, vorzugsweise 5 bis 7. Die Zeit dafür beträgt im allgemeinen 1 Sekunde bis 12 Stunden, vorzugsweise 1 Sekunde bis 5 Stunden.

Das gealterte Hydrogel kann gegebenenfalls noch mit Wasser elektrolytfrei gewaschen werden.

In Schritt c) wäscht man das aus Schritt b) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.-%, vorzugsweise ≤ 2 Gew.-% und besonders bevorzugt ≤ 1 Gew.-%, ist. Als Lösungsmittel werden im allgemeinen aliphatische Alkohole, Ether, Ester oder Ketone, sowie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet.

Bevorzugte Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, n-Hexan und Toluol. Besonders bevorzugt ist Aceton als Lösungsmittel. Man kann aber auch Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwenden. Ferner kann auch zuerst das Wasser mit einem wassermischbaren Alkohol ausgewaschen und dann dieser mit einem Kohlenwasserstoff ausgewaschen werden.

In Schritt d) wird das lösungsmittelhaltige Gel mit einem Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden im allgemeinen Silane der Formeln $\text{R}^1_{4-n}\text{SiCl}_n$ oder $\text{R}^1_{4-n}\text{Si}(\text{OR}^2)_n$ mit $n = 1$ bis 3 eingesetzt, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl sind. Auch Isopropenoxysilane sowie Silazane sind geeignet. Vorzugsweise verwendet man Trimethylchlorosilan. Darüber hinaus können alle dem Fachmann bekannten Silylierungsmittel eingesetzt werden, beispielsweise auch solche, wie in der DE-A-44 30 669 offenbart. Die Umsetzung wird im allgemeinen bei 20 bis 100°C, vorzugsweise 30 bis 70°C durchgeführt, wenn nötig in einem Lösungsmittel. Gegebenenfalls kann die Silylierung durch einen Katalysator, beispielsweise eine Säure oder Base, beschleunigt werden.

Vor Schritt e) wird das silylierte Gel vorzugsweise mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel gewaschen, bis unumgesetztes Silylierungsmittel im wesentlichen entfernt ist (Restgehalt ≤ 1 Gew.-%). Geeignete Lösungsmittel sind dabei die bei Schritt c) genannten. Analog sind die dort als bevorzugt genannten Lösungsmittel auch hier bevorzugt.

In Schritt e) wird das silylierte, und vorzugsweise danach gewaschene Gel vorzugsweise unterkritisch, besonders bevorzugt bei Temperaturen von -30 bis 200°C, und insbesondere von 0 bis 100°C, getrocknet. Die bei der Trocknung angewandten Drücke liegen vorzugsweise bei 0,001 bis 20 bar, besonders bevorzugt bei 0,01 bis 5 bar.

Das in Schritt d) erhaltene Gel kann auch überkritisch getrocknet werden. Dies erfordert entsprechend dem jeweiligen Lösungsmittel höhere Temperaturen als 200°C und/oder höhere Drücke als 20 bar. Dies ist ohne weiteres möglich, aber es ist mit erhöhtem Aufwand verbunden und bringt keine wesentlichen Vorteile mit sich.

Die Trocknung wird im allgemeinen so lange fortgeführt, bis das Gel einen Lösungsmittel-Restgehalt von weniger als 0,1 Gew.-% aufweist.

In einer weiteren Ausführungsform kann das Gel nach der formgebenden Polykondensation in Schritt b) und/oder jedem nachfolgenden Verfahrensschritt nach dem dem Fachmann bekannten Techniken, wie z. B. Mahlen, zerkleinert werden.

Des weiteren können dem Sol vor der Gelherstellung zur Reduktion des Strahlungsbeitrags zur Wärmeleitfähigkeit IR-Trübungsmittel, wie z. B. RuO_3 , Titandioxid, Eisenoxide und/oder Zirkondioxid zugesetzt werden.

Ebenfalls vor der Gelherstellung können dem Sol zur Erhöhung der mechanischen Stabilität Fasern zugesetzt

werden. Als Fasermaterialien können anorganische Fasern, wie Glasfasern oder Mineralfasern, organische Fasern, wie Polyesterfasern, Aramidfasern, Nylonfasern oder Fasern pflanzlichen Ursprungs, sowie Gemische derselben verwendet werden. Die Fasern können auch beschichtet sein, z. B. Polyesterfasern, die mit einem Metall wie Aluminium metallisiert sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels näher beschrieben, ohne dadurch beschränkt zu werden.

Beispiel 1

236 g einer auf 0°C gekühlten 25%igen H_2SO_4 wurden unter ständigem Kühlen auf 0°C tropfenweise mit 707 g einer auf 7°C gekühlten Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 17 Gew.-% SiO_2 und einem $Na_2O:SiO_2$ Verhältnis von 1 : 3,3) versetzt. Dabei stellte sich ein pH-Wert von 1,6 ein. Das ausfallende $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ wurde bei 0°C mit Hilfe einer Nutsche vom Kieselsäuresol abgetrennt und das Kieselsäuresol mit 280 ml H_2O verdünnt.

Das so erhaltene Kieselsäuresol wurde bei einer Temperatur von 5°C unter Rühren mit 26 ml einer in NaOH-Lösung versetzt, um einen pH-Wert von 4,7 einzustellen. Danach wurde das entstandene Hydrogel 2,5 Stunden bei 85°C gealtert.

Das Elastizitätsmodul des gealterten Hydrogels betrug 15,5 MPa. Es wurde mit 2 l warmem Wasser gewaschen und anschließend das Wasser mit Aceton so lange extrahiert, bis der Wassergehalt im Gel unter 1 Gew.-% lag. Anschließend wurde das acetonhaltige Gel mit 5 Gew.-% Trimethylchlorosilan (TMCS) 3 Stunden bei 50°C silyliert und mit 2 l Aceton gewaschen. Die Trocknung des Gels erfolgte an Luft (3 Stunden bei 40°C, dann 2 Stunden bei 50°C und 12 Stunden bei 150°C).

Das so erhaltene, transparente Aerogel hatte eine Dichte von 0,15 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET lag bei 500 m²/g. Der λ -Wert lag bei 0,020 W/mK.

Die Wärmeleitfähigkeit wurde mit einer Heizdrahtmethode (s. z. B. O. Nielsson, G. Rüschenpöhler, J. Groß, J. Fricke, High Temperatures — High Pressures, Vol. 21, 267—274 (1989)) gemessen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen, bei dem man

- a) aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe mindestens einer organischen oder anorganischen Säure ein Kieselsäuresol herstellt, das einen pH-Wert $\leq 4,0$ hat,
- b) das dabei entstandene Kieselsäuresol durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polykondensiert,
- c) das in Schritt b) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.-% ist,
- d) das in Schritt c) erhaltene Gel oberflächensilyliert, und
- e) das in Schritt d) erhaltene oberflächensilylierte Gel trocknet, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Säure mit den Kationen des Wasserglases im Kieselsäuresol schwerlösliche Salze bildet, und man vor Schritt b) die gebildeten schwerlöslichen Salze weitestgehend ausfällt und vom Kieselsäuresol abtrennt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Wasserglaslösung in Schritt a) eine 6- bis 25gew.-%ige Natrium- und/oder Kaliumwasserglaslösung verwendet.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserglaslösung, bezogen auf SiO_2 bis 90 Gew.-% zur Kondensation befähigte Zirkonium-, Aluminium- und/oder Titan-Verbindungen enthält.

4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Säure 15- bis 50gew.-%ige Schwefelsäure verwendet.

5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das gebildete Kieselsäuresol eine Temperatur im Bereich von 0 bis 30°C aufweist.

6. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Base in Schritt b) NaOH, NH_4OH , KOH, $Al(OH)_3$, kolloidale Kieselsäure und/oder eine alkalische Wasserglaslösung verwendet.

7. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gel vor Schritt c) bei 40 bis 100°C, einem pH-Wert von 4 bis 11 zwischen 1 Sekunde und 12 Stunden altert.

8. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel in Schritt c) aliphatische Alkohole, Ether, Ester, Ketone, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet.

9. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Silylierungsmittel Silane der Formeln $R^1_{4-n}SiCl_n$ oder $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$ mit $n = 1$ bis 3 einsetzt, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander C_1 — C_6 -Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl sind.

10. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das silylierte Gel vor Schritt c) mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel wäscht.

11. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gel in Schritt e) unterkritisch trocknet.

12. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Sol vor der Gelherstellung IR-Trübungsmittel und/oder Fasern zusetzt.